

⑫ 公表特許公報 (A)

平1-502883

⑬ Int. Cl.^a
A 61 L 2/14

識別記号

序内整理番号
7305-4C⑭ 公表 平成1年(1989)10月5日
審査請求 未請求
予備審査請求 未請求 部門(区分) 1 (2)
(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 医療用装置および物質の乾式殺菌方法および装置

⑯ 特 願 昭63-502662
⑰ 出 願 昭63(1988)2月24日⑮ 諸説文提出日 昭63(1988)10月20日
⑯ 国際出願 PCT/US88/00585
⑰ 國際公開番号 WO88/06459
⑱ 國際公開日 昭63(1988)9月7日優先権主張 ⑯ 1987年2月25日 ⑰ 米国(US) ⑯ 019,134
⑯ 1987年7月14日 ⑰ 米国(US) ⑯ 0072,899

⑲ 発明者 ジエイコブ, アデイール

アメリカ合衆国 01701 マサチューセツ, フラミンガム, ジュニパー レイン 23

⑲ 出願人 ジエイコブ, アデイール

アメリカ合衆国 01701 マサチューセツ, フラミンガム, ジュニパー レイン 23

⑲ 代理人 弁理士 倉内 基弘 外1名

⑲ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許)

目次の範囲

- (1) ガス密チャンバ(空)内に医療用装置および材料を配置し、前記チャンバを相当に低圧に排気し、ガスをチャンバ内に導入し、前記チャンバ内のガス中に電気的放電を開始してガスプラズマを発生し、そして該プラズマを制御された時間維持することを含み、前記ガスがアルゴンおよびヘリウムより成るガス群の1種または複数種より成ることを特徴とする、医療用装置および材料の殺菌方法。
- (2) 前記ガスが実質的に純粋のアルゴンである請求の範囲第1項記載の殺菌方法。
- (3) 前記ガスが実質的に純粋のヘリウムである請求の範囲第1項記載の殺菌方法。
- (4) 前記ガスが、50%のヘリウムと50%のアルゴンの混合ガスである請求の範囲第1項記載の殺菌方法。
- (5) 医療用装置および物質を前記チャンバから取り出す前に、前記チャンバからガスプラズマ残留ガスを排氣することを含む特許請求の範囲第1項記載の殺菌方法。
- (6) 前記チャンバが金属から形成され、かつ内部電極を備えており、前記放電が、金属容器壁と前記内部電極との間に無絶縁層(BF)エネルギーを加えることにより開始される請求の範囲第1項記載の殺菌方法。
- (7) 前記金属チャンバが円筒状であり、前記内部電極が、前記チャンバ内には同心的に配置された穿孔され

た金属円筒として形成され、前記チャンバキャビティ内の前記穿孔内筒内に無電界、無グロー領域が形成され、前記装置および物質が該無電界、無グロー領域に配置される請求の範囲第6項記載の殺菌方法。

(8) ガス密チャンバ内に殺菌されるべき物質または装置を包んだハウチを配置し、前記チャンバを相当に低圧に排気し、アルゴンおよびヘリウムより成るガス群の1種または複数種より成るガスを前記チャンバ内に導入し、前記チャンバ内のガス中に電気的放電を開始して、電気的荷電量起種および電気的中性助起種を含むガスプラズマを発生し、前記放電を制御された時間維持し、そして前記医療用装置および物質を包んだハウチを前記チャンバから取り出すことを特徴とする、ガス透通性物質より成るハウチ内に包んだ医療用装置および物質を殺菌する方法。

(9) 前記チャンバから前記ハウチを取り出す前に前記チャンバから残留ガスを排氣することを含む請求の範囲第8項記載の殺菌方法。

(10) 前記チャンバが円筒状の金属外殻を備え、かつ第1の円筒状内部穿孔金属包囲体を包含しており、前記放電が、前記内部穿孔金属包囲体と前記チャンバ壁との間にBF電界を掛けることにより開始されて、前記穿孔金属包囲体内に無電界、無グロー領域を形成し、前記医療用装置および物質を包んだハウチが、前記円筒状内部穿孔金属包囲体の領域内に導入される請求の範囲第8項記載の

殺菌方法。

(1) 前記ガスが50% のアルゴンおよび50% のヘリウムの混合物である請求の範囲第10項記載の殺菌方法。

医療用装置および物質の乾式殺菌
方法および装置

【技術背景】

現代の医学的慣行は、その多くが反復的使用を予定される医療機器および装置の使用を必要とする。この殺菌を行なうためには、製造者において、あるいは病院において再使用機器および装置の処理のため種々の方法が必要とされる。

病院等において再使用され反復的殺菌を必要とする機器の代表的なものとしては、大型外科用機器用トレー、小型外科用キット、呼吸器セット、オブチカルファイバースコープおよび押乳器がある。

製造者からすでにパックされた殺菌状態で供給される医療機器や物質には、多方に亘る種々のものがある。これらの機器の多くのものは、便持である。この群の代表的なものとしては、バリヤパック、ヘッドカバー、ガウン、手袋、綿糸およびカテーテルがある。

現在使用に供されている一つの主たる殺菌方法は、特別の破壊防止殺菌室において最高3気圧の酸化エチレン(EtO)を採用する方法である。この方法は、有効な殺菌レベルを得るために、少なくとも1時間物質をガスに曝露すること、およびそれに続く最小12時間

またはそれ以上の曝露期間を必要とする。表面は何らかの微生物の蛋白質構造体内のアミノ基のアルキル化により行なわれるから、最初のガスへの曝露時間は比較的長い。EtO 殺菌法は、1個EtO 分子、すなはち7原子を含む多原子構造体を蛋白質に結合することを必要とする。これは、EtO の結合を可能にするため蛋白質上において水素原子の最配列の必要を伴う。このような高分子の結合を支配するスペースファクタのため、この方法は、高圧下で実施され長期間にわたり延長されることを必要とする。それゆえ、この方法は、工業により大規模で実施するには非効率的であると考えられる。

しかしながら、このシステムに対する主たる欠點は、恐らくその危険な属性である。酸化エチレン(EtO)は、人間に対して危険な非常に有毒な物質である。酸化エチレンは、最近発癌性物質であり突然変異原であると宣告された。本システムは、医療機器のガスへの曝露について、EtO 頻分やエチレンクリコールおよびエチレンクロロヒドリンのような他の有毒な液体副産物を洗浄除去(フラッシュ)するため、徹底的な曝露プロセスを必要とする。不幸にして、EtO およびその有毒副産物が處理されつつある物質の表面上に留まろうとするのがガスおよび本方法の特徴である。したがって、物質の表面上に吸着されるこれらの残分レベルを安全作用値に低減するためには、非常に長いフラッシュ時間(曝露)を必要とする。このEtO 法を使用する各パッケに対する代表

的容積は、健康保護環境内において 2-50 cu. ft. である。

殺菌を実行するための他の多数の手法も採用されてきた。1つのこの種の方法は、蒸気オートクレーブ法である。しかしながら、この方法は、高温度を必要とし、過度や高温度により影響される物質には不適当である。他の方法は、X線または放射線を利用する。X線による手法は、困難で費用が高む。放射線の使用は、費用の掛かる医療物医療の手続きを要し、また放射線の安全な予防手段を必要とする。放射線による手法はまた、例えば可燃性物質を旋渦にする可能性のあるある種の物質の放射線に曝露されて起こる変化のため問題がある。

それゆえ、本発明の目的は、時間および容積の両方に亘して効率的に作用し得る医療用装置および物質乾式殺菌方法および装置を提供することである。

本発明の特定の目的は、有毒な供給ガスを採用せず、しかも有毒な吸着表面残分を生じない、医療用装置および物質の安全無毒な殺菌方法を提供することである。

【発明の概要】

本発明について概説すると、殺菌は、医療用装置および物質を、高度に還元性のガスプラズマ例えば分子水素を放出するガスにより発生されるプラズマ、または高度に酸化性のプラズマ例えば酸素を含むプラズマに曝露することにより発生される。このプラズマは、殺菌されるべき物質が配置される活性帯域においてガス雰囲気中に電

特許手帳 1-502883(3)

ている蛋白質成分と相互作用し、蛋白質成分を変性し、ほんの1,000,000中1の生残り確立に等しい微生物殺菌率を達成する。

本方法の効率は、活性プラズマ種が、原始的に小さく（普通单原子または2原子）、したがってプラズマ粒子を蛋白質構造体に結合する能力または水素原子をそれから抽出（除去）する能力の向上を示すという事実にも起因する。この相互作用のための空間の制限は、EtOアルキル化より少なくとも半倍低い。

数種の特定の形式の相互作用が行なわれる。1つの特定の相互反応は、アミノ基からの水素の抽出である。他の特定の形式の相互作用は、リング構造体、特に尿素、または炭素-炭素結合開裂を含め、リング構造体を破壊することである。注目すべき重要なことは、これらの方は、水素気および二酸化炭素のような放出気体しか生ぜず、これらが医療装置表面上に吸着されて残存せず、主ガス流とともにポンプに排出されるであろうということである。

この殺菌法は、ポリエチレンまたはその他のガス透過性パッケージ内に包んだ便箋または再使用可能な袋のようないすめ包装された物質とともに使用できる。ポリエチレンまたはTyvek包装の場合、パッケージの障壁は、殺菌プラズマの比較的小さい活性種に対して透過性であるが、大きい蛋白質生物に対しては不透過性である。

放電を生じさせることにより発生される。

ガスプラズマの発生は、特に半導体処理において採用された十分に開発された技術である。例えば、米国特許第3,951,705号、第4,028,155号、第4,353,777号、第4,362,632号、第4,505,782号および米国再発行特許第30,505号参照。

1例として、本発明の殺菌処理は、殺菌されるべき装置または物質をチャンバ（室）内に配置した後、チャンバを比較的低圧に排氣することを含む。ついで、酸化性ガスが、比較的低圧にて、代表的には20~100cc/分（標準状態）のガス流量範囲に対応して10ミクロンEtO~10トルの範囲でチャンバに供給される。チャンバ内においては、マイクロ波空洞または無線周波数（RF）励起コイルのような従来手段により放電が発生される。代わりに、電力密度範囲0.0126~0.05W/cm²のRF電力を、電気的に非対称形態で室内に配された單一の電極を介して、または電気的に対称形態でチャンバ内に含まれる2つの平行な板電極を介して酸化性ガスに結合してもよい。いずれの場合にも、殺菌されるべき物質は、電極の一方に配置され、チャンバ壁は接地電位に維持される。生じた放電は、励起状態の電気的に荷電されたガス種および励起状態の電気的に中性のガス種の両者を含むガスプラズマを発生する。例えば、原子散乱の過程ならびに励起分子散乱が、分子散乱中の放電に形成される。これらの合計活性種は、殺菌されるべき医療装置表面に存在し

チャンバの排氣およびガスまたはガス混合物の導入後、ガスはパッケージ壁を通過して、パッケージ内外のガスの動的な自由な交換を伴なう。マイクロ波またはRF放電を起こしてプラズマを形成すると、電気的形態に依存して、チャンバの全容積中に放電が形成されるか、パッケージは電気的に遮蔽された（電界のない）無グローブ領域に配置されよう。前者の場合には、パッケージ内に実際にプラズマが生成され、後者の場合は、パッケージは主として電気的に中性の活性種に曝され、そしてこの活性種がパッケージ壁を通過し、パッケージ内に含まれる物質の表面と相互作用する。

他方異なる電気的形態においては、殺菌されるべき装置を含むパッケージは、コンベヤベルト上に配置され、周囲空気内で作用する大気コロナ放電ギャップ中に置かれよう。この形態の場合、放電ギャップは、下部電極を形成するコンベヤベルトによりその一方を形成され、他方上部電極は、複数の針状放電エレクトレットより成る。この連続的列型の装置による殺菌は、空気内の放出障壁の存在に起因して、または上部電極を構成する個々の針状エレクトレットの中空ノズル状構造体を介して放電ギャップ中に導入され得るその他の酸化性ガス混合物に起因して、オゾン形成よりもたらされる。このコロナ放電は、普通、数リットル/秒（標準状態）の範囲のガス流量と関連して、10~100kHzおよび13~27MHzの周波数範囲で1~15W/cc²の電力密度範囲で作用する。

例えばポリエチレン包装とともにこの方法を採用するとき強酸化性プラズマにより装置の殺菌を可能にするためには、まず、含酸素活性種が普通の有機パッケージ障壁（ポリエチレンプラスチックパウチのような）を通過し得、そして、パウチ内に含まれる医療装置上のすべての微生物を有効に殺菌するため十分の数のこれら活性種がこの障壁を横切るようになることが必要である。興奮する酸化性種は、酸素、窒素、ハロゲンのような二原子ガス、または酸素および水素、窒素および尿素（例えば空気）、酸素および不活性ガスの二元混合物、または酸素、窒素およびヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスの混合ガスをプラズマ放電することによって得ることができる。上記混合物においては、酸素が優勢であることが好ましいが、必須ではない。例えば、酸素が優勢であると、殺菌中、所与の反応圧力および電力密度に対してより高いプロセス温度が生ずる。不活性ガス分は、10~98%の範囲において可観とし得、不活性ガス分が高くなればなるほど、所与の圧力および電力密度に対する処理温度は高くなる。しかしながら、殺菌時間は、混合物中の不活性ガス分が多くなるほど、増大する。例えば、ヘリウムに対してアルゴンを置換すると、所与の圧力および電力密度に対して殺菌温度はより高くなる。この場合、ガス放電動作の不安定が始まり、ヘリウムで採用された電力密度に比して所与の温度にて電力密度の増大を必要とし、プロセス温度は高くなる。

有効な段階はまた、純粋な還元性水素プラズマまたは例えばヘリウム、アルゴンのような純粋な不活性ガスまたはそれらの混合物中におけるプラズマ放電によっても得ることができる。これは、これらのガスが、微生物の蛋白質構造から水素原子を抽出（除去）する能力が非常に強いことに起因する。アルゴン段階プラズマに純粋のヘリウムを付加すると、プラズマの安定性が向上され、全段階温度は低減される。水素およびそれと酸素または酸素のいずれかまたは両者の混合物は、不活性ガスの存在下または不存在下において、これら混合物の広い濃度範囲にわたり有効な殺菌能力を示す。

有機障壁中のガスの透過を容易にする第1の目的は、チャンバ（負荷されたパウチを含む）を約20ミクロン μ の基準圧力に排気することによって達成される。これは、パウチから予め捕捉された大気の空気を遮断し、パウチ内の圧力を室内の（有機障壁を横切る）に等しくする。普通の状況において、既に含酸素ガスがチャンバ内に導入されると、パウチ内の圧力に関してチャンバ内に瞬時に高い圧力が設定される。パウチ障壁を横切るこの圧力勾配は、ガスをパウチ内に導入する初期動力として作用する。平衡状態においては、障壁を横切って分子の活動的かつ組織的な交換が起こり、有機障壁の両側に常に同じ圧力を維持しようとする。このガス中に放電を起こすと、含酸素活性種が発生される。普通、これらの活性種は、有機障壁において多量に消費され、

ゲンとし得るような構造、または既知の4ハロゲンのうち1つのみまたは2つの他のハロゲンを、例えば水素のような他の原始とともに含み得るような構造である。この説明は、主として炭素、異素および硫黄を含むものにも適用される。しかしながら、後者の場合、異素の同時に存在は、構造体の遮断活性に依存して実際的でないようであるが、異素、または硫黄、またはその両方の同時に存在は実際的である。含ハロゲン有機ハロゲンは、プラズマ状態下で重合し、そしてある場合には、受け入れられたままの状態で遮断する傾向のあることは注目に値する。

異素および有機ハロゲンのもっとも有効な殺菌混合物は、有機ハロゲンが、それ自体異素および/または硫黄を基材とする有機ハロゲンの混合物で、異素分が70体積%以上のものである。しかし、低異素含分の場合、殺菌は殺菌されるべき物質の表面の過度のハロゲン化の傾向を払拭え、また包被パウチの透明性の過度の損失の傾向を払拭え行なえる。

(2) 有機ハロゲンを、異素またはヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスのいずれかとともに使用。これらの場合、プロセス温度をできるだけ低く維持するため、不活性ガス分を優勢に維持することが実際的であると考えられる。最高85体積%の不活性ガス分が、微生物を殺菌するのに有効である。異素分は、酸素ガス分以下に維持するのが理想的である。

後者は灰化される。これは、一般に、殺菌の仕事をするこれらの活性種の有効性を相当に減することになる。

それゆえ、パッケージの有機障壁を通過する十分な数の酸化活性を発生するという第2の目的を達成するため、有機障壁を不活性化し、殺菌剤として必要とされる含酸素活性種の取り込みを相当に減るようにしなければならない。この方法によれば、有毒な副産物を何ら生ずることなく最終的な非毒性医療装置を提供できるはずである。

1つのこの種の不活性化方法は、含酸素ガスに加えて以下に記載されるような選択された他のガスを含むガス混合物をチャンバに同時に導入することである。

(1) 既知のハロゲンのいずれかに結合された、炭素および/または硫黄を基材とする有機ハロゲンの使用。特に、飽和または不饱和で、その分子構造に下記のものに結合された1または2の炭素または硫黄原子を含む、炭素および/または硫黄の有機化合物。すなわち、主として（優勢的）炭素原子、主として硫黄原子、主として異素または硫黄原子、等数の異素および硫黄原子（同時に）、等数の炭素および異素原子（同時に）、等数の炭素および異素原子（同時に）、等数の炭素および硫黄（同時に）、等数の炭素および硫黄原子（同時に）に結合される。これらの化合物中で主として炭素を含むものは、炭素および硫黄原子に結合される他のすべての原子がすべて他のハロ

(2) 無機ハロゲン、すなはち、炭素または硫黄を含まないが、好ましくは、上記1項で有機ハロゲンについて記述したのと類似の方法で既知のハロゲンのいずれかに結合された水素、炭素、硫黄、異素または鉄を中心原子として含む化合物として定義されたもの、あるいは、例えば分子ハロゲン（例えば F_2 、 Cl_2 ）のような、異なる中心原子を含まないハロゲンのみ、および2つの非類似のハロゲン原子を含むハロゲン同結合物（例えば $Cl-F$ 、 $I-F$ 、 $Br-Cl$ を基材とする化合物）を含むものとして定義されるものである。この場合も同様に、無機ハロゲンは、それ自身上述のように異なる無機ハロゲンの混合物であつてよい。

炭素および無機ハロゲンのもっとも有効な殺菌混合物は、異素分が80体積%以上のものである。しかし、低異素含分の場合、殺菌は、殺菌されるべき物質の表面の過度のハロゲン化の傾向を払拭え、また包膜パウチの透明性の過度の損失の傾向を払拭え行なえる。

(3) 上記2項におけるのと同様に、無機ハロゲンを異素または不活性ガスのいずれかとともに使用。

(4) 炭素または硫黄を含まないが、好ましくは、炭素、硫黄または硫黄のいずれかを含みその各々が炭素およびハロゲンに同時に結合されたものよりなる無機オキシハロゲン化合物（例えば、 $NaClO$ 、 $SOCl_2$ 、 $POCl_3$ 等）。詳述すると、先の例の硫酸-炭素または硫-炭素結合体が、上記1項において有機ハロゲンについて記述したのと同

特表平1-502883(5)

成分 A + B より成る特定の多成分混合物
(成分の%は体積%)

成分 A	成分 B
O ₂ (92 - 87%)	CF ₄ (8 - 8%)
[O ₂ (40%) - He(60%)]	CF ₄ (0.25 - 3%)
[O ₂ (8%) - CF ₄ (92%)]	He(80%)
[O ₂ (17%) - CF ₄ (83%)]	He(80%)
[O ₂ (83%) - CF ₄ (17%)]	He(80%)
[O ₂ (92%) - CF ₄ (8%)]	He(80%)

上記の混合ガスの多くは、それ自体斬新な化学的組成物である。

このような混合混合物中にプラズマを送ると、含融素および含融素または塩素活性種の両方を同時に生ずるであろう。後者は、主として、有機障壁を不動態化するのに役立つ。何故ならば、熱力学的に有機障壁の酸化よりも炭素化または塩素化が優先するからである。それゆえ、ハウチの有機障壁による含融素または塩素活性種の取込みが優先的となる。これは、表面に利用可能な比較的大きな含融素活性種を残す。何故ならば、前者は炭素化または塩素化表面により容易に取り込まれ難いからである。

加えて、含融素活性種による殺菌は、例えば、ハウチ内に滞留する含融素および含融素または塩素ガスを

同時に放電することにより促進される。このガスは、放電の開始前に有機障壁を以前に透過したものである。ハウチ内に発生されるプラズマは、チャンバ内に発生されるプラズマについて前述したのと殆ど同様に、ハウチ内に融素および融素または塩素の両方を直接に含む活性種を生ずる。前述のように、有機障壁(ハウチ)による取込みの競争は炭素化または塩素化が勝り、有効な殺菌作用をなす融素を含む活性種を高い正確度で残す。

しかしながら、ハウチにより取り込まれずハウチ内に残留する含融素または塩素活性種も、強力な化学的酸化剤であるから、有効な殺菌作用を果たす。しかし、複合ガス混合物内の含融素または塩素ガス分は、含融素成分より相当少ない。従って、微生物表面の主活性は、プラズマ内の含融素種に起因する。しかしながら、いずれの場合にも、最終的目的は、微生物の蛋白質構造に選択性攻撃を加え、それをガス生成物に崩壊、破壊することである。酸化性プラズマによるこの化学的作用は、微生物の蛋白質網目構造を最初変質し、その代謝を最小に分析することであるが、より一般的にはその再生産を阻害することである。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の実施に使用するのに適当な装置の断面図である。

第2図は、本発明の実施に使用するための殺菌チャンバの断面図である。

第3図は、本発明の実施に使用するための殺菌チャンバの他の実施例の断面図である。

第4図は、第3図の製造の断面図である。

第5、6、7、8および9図は、他の実施例の断面図である。

【実施例】

第1図は、本発明の方法に使用される形式のRF励起放電チャンバの断面図である。円筒状チャンバ11は、この例においては、ガラスまたは石英より形成され、その中に処理されるべき物質14を包囲している。チャンバは、一般に、チャンバ内に減圧条件を設定する機械的真空ポンプ(図示せず)に接続される。励起コイル12は、RF回路13からのRFエネルギーをガス密チャンバ内に包囲されたガスに結合し、その中にプラズマを発生させる。

代わりに、2450MHzで動作するマイクロ波放電空洞を、RF励起コイルの代わりに使用し、ガス中に電力を結合することができる。代表的例として、水素のような還元性ガス、または融素のような酸化性ガスの適当な混ざりで、チャンバ内に放電を開始し、維持することができる。その放電により形成されるプラズマガス内に、分子および原子の両方を含む多種の活性種が形成される。これらの活性種と、被処理の表面すなわち殺菌されるべき物質との相互作用で、上述の通りで殺菌を進行できる。満足の行く殺菌を達成するに必要とされるプロセスの細胞

特表平1-502883 (6)

時間は、ガス流量、圧力、RF電力密度および負荷寸法のような他の放電パラメータに従って変わる。

1つの実施例において、放電は、チャンバの長軸端とほぼ同時に取り付けられた内部穿孔金属シリンダを備え、穿孔円筒内に無グロー無電界帯域を形成できる。第1図において、この形式の穿孔円筒状遮蔽体15が点線で示されている。

第2図に示されるように、2540MHzのマイクロ波エネルギー源18がRFシェニケレーター13の代わりに使用されるときには、穿孔金属円筒は、チャンバの長軸の回りに同心的に取り付けることができない。代わりに、チャンバ11の一端部にマイクロ波キャビティ16を取り付け、穿孔金属遮蔽体17を、チャンバの全周径に丁度及ぶところに配置し、その直下に無電界、グローレス反応帯域を形成することができる。この配置は、この帯域内に配置される物質が、電気的荷電層からほぼ隔離されることを可能にし、他方、戻流のような電気的に中性の反応性プラズマ層を、設置されるべき物質の表面と反応せしめる。このようにして、放電は、一般的に低プロセス温度で行なわれる。

もっとも好まし実施例においては、チャンバは、外部金属殻体と、单一の穿孔された内部円筒状遮蔽体か2つのこの種の遮蔽体とよりなり、そして後者の形態の場合、RFエネルギーは2つの導電性穿孔円筒間に結合される。いずれの場合にも、放電グローは、チャンバの内壁

と穿孔円筒の表面間の空間に固定され、内部円筒により固定される加工用容積ないし領域を無電界、すなわちプラスマグローのない状態に、したがって比較的低い加工温度に残す。RFエネルギー源に空えてマイクロ空間が使用される場合、单一の金属穿孔遮蔽体を使用でき、これを第2図に対して行なわれた記述に従って空間の直下に配置することができる。1つのこのようなチャンバ形態は、第3図および4図に例示されている。普通アルミニウムまたはステンレススチールよりなる円筒状外壁21は、チャンバ包囲体として働く。このチャンバに対する適当な寸法は、直径36"(91.4cm)、長さ48"(121.9cm)である。穿孔された金属内部円筒23が、チャンバの外壁21の長軸とほぼ平行に位置するよう、チャンバ内に絶縁用スペーサ28上に取り付けられている。これらのスペーサは、セラミックのような適当な非反応性の絶縁性材料より形成され得る。円筒の穿孔は、三角形窓において約0.5cmだけ相互に隔間された2.5mm直径の孔である。穿孔円筒23の内壁には、長手方向の支持レールが固着されており、設置されるべき物質および装置が配置されているワイヤバスケット25を支持している。接地された外部チャンバ壁21と穿孔された内部円筒23間には、適当なRF端子22が結合されている。普通、このRF源は、10-100キロヘルツまたは13-27メガヘルツの範囲の周波数にて、0.0125-0.05W/cm²の範囲のRF出力を発生し得るものとすべきである。

第4図に例示されるように、円筒21の端部の排気口31は、ポンプ(図示せず)に接続されており、チャンバの適当な排気を可能にする。放電のために供給されるガスは、一般に、穿孔放電管35によりチャンバ中に流される。代わりに、ガスは、内側からチャンバ遮蔽体39の背後に取り付けられたガス放電管(図示せず)を介してチャンバ内に導入してもよい。設置されるべき物質は、チャンバの開放端部45に配置される適当な流入開口39を介して、レール27上に載置されるワイヤバスケット25内に配置し得る。この口は、便利に開放でき、排気およびガス放電操作中閉鎖されて密封状態におかれれる適当な閉鎖体で閉鎖し得る。

第5図は、本発明の方法を実施するための装置の第2の好まし実施例を例示している。この形態においては、外部チャンバ壁21は、やはり、アルミニウムまたはステンレススチールのような金属より形成され、第3図に例示される寸法に類似の寸法より成る。チャンバ内には、穿孔金属より成り絶縁支持支柱46上に支持される内部同心円筒43が取り付けられている。チャンバの内壁および穿孔内部円筒間の間隔は、チャンバが36"(91.4cm)の内径を有する場合、普通10-17cmの範囲とし得る。内部穿孔円筒43およびチャンバの内壁間の中間に、第2の穿孔円筒41が同心的に取り付けられている。この第2の穿孔金属円筒は、絶縁支柱47上に支持されており、内部穿孔円筒43から普通4-7cm離隔され

ている。この絶縁支柱は、やはりセラミック材料から形成し得る。内部同心円筒43の内面上には、支持レール27が取り付けられており、設置されるべき物質を包含するワイヤバスケットを支持している。外部チャンバ壁21および内部穿孔円筒43は、双方とも、電位基準点(接地)に電気的に接続されている。電気的接続は、もっとも普通には、セラミックシール貫通孔48および49を介してなされる。中間円筒41は、RF端子22の一側に電気的に接続され、そして電源の他方は電位基準点に接続されている。

種々の従来形式のRF電源が使用できるが、RF周波数のもっとも代表的な値は、13.6MHz、あるいは10-100MHzである。第4図の実施例におけると同様、ガスをチャンバの内部に供給するために、長手方向に延在するガス放電管35を採用し得る。普通、各管は、その長さに沿って約1°傾斜された直径0.5乃至1.5mmの直徑の孔を有している。ガス導管に近い方の孔直徑は、小直徑とされよう。代わりに、ガス入口は、開放端近傍の開口端口39の近くに設けてよい。第3、4および5図の実施例に示されるように、穿孔された内部円筒は、両端部において端部開放としてもよいし、円筒を形成するのと同じ穿孔材料で閉鎖してもよい。第3、4および5図に描かれる放電チャンバは、RFエネルギー源の代わりに、普通2540MHzで動作するマイクロ波放電源に接続してもよい。この場合、同心穿孔金属円筒は、第2図に對してな

特表平1-502883 (7)

した動作説明に従って单一の穿孔送蔵体に変えることができる。

第6図は、本発明の方柱を実施するための装置の第3の好ましい実施例を示している。この実施例においては、外部チャンバ壁21は、やはりアルミニウムまたはステンレススチールのような金属から形成され、第3図において例示されるような寸法に類似する寸法より成る。チャンバ内には、好ましくはアルミニウムより成る2枚の平坦な金属電極50および51が取り付けられており、そしてこの電極は絶縁性アルミニウム酸化物とし得る。電極52間のギャップは、可動の下部電極50により調節し得る。端子AおよびBは、絶縁貫通孔46を介して電極に接続される。これらの端子の外端は、RF電源(図示せず)に接続し得るのであるが、これは、端子Bが接地電位に接続されるときは、端子AはRF端に接続されねばならず、また逆のときは逆となるようになされており、電気的対称形態を用意している。設置されるべき加工負荷は、下部電極50上に記載される。

電極間の距離を、IF駆動電極の端部と接地チャンバ壁間の距離よりつねに小さく維持することが重要である。これによって、十分に固定された強力なプラズマグローを電極間の空間52に同じ込めることが可能となり、有害なスパークは阻止される。電極材料もまた、前述の穿孔材料から作ることができる。しかしながら、IF駆動電極は、その電極の水冷却を可能にするため中実材料から

通って加熱され、電極および通常それが担持する加工負荷と衝突する。この形態の主なる利点は、0.0125-0.025W/cm²の範囲で比較的低電圧密度にて有効な設置を行なうことができるということである。この形態はまた、一般に、加工負荷寸法およびその形態の開拓として容易に剪付け可能である。このプロセスチャンバは、第1乃至6図について記述された圧力よりも少なくとも1倍低い圧力で動作するが、ガス分散管35は上述のものに構造が類似である。正イオンの衝突に起因する電極50のRFスパッタリングを阻止するため、電極は高質量酸化するか、スプレイ被覆のアルミニウム酸化物とされよう。

第7図において記述される形態に帰する1つに特定の形態が、第8図に例示されている。この形態にあっては、電極50を取り囲んでそれを内包する穿孔された金属包団体51が使用されており、別個のIF電源22aに接続されている。この穿孔包団体は、解放ノードアーチ保護構(図示せず)を備えており、包団体51内に包含される電極50上におかれれる設置されるべき物質へのアクセスを可能にしている。これは、設置活性種の存在量とその衝突エネルギーを制御できるという利益のある効果をもたらす。電極50に印加されるRF電力は別個のDC電源(図示せず)からの負DC電位を含んでも含まなくてよいが、これがイオンの衝突エネルギーを制御し、他方穿孔補助包団体に印加されるRFエネルギーが活性種の存在量を制御する。

形成せしめるのが望ましい。下部電極も、設置されるべき加工負荷が配置される冷却表面を可能にするため、忠実材料で作ることができる。このチャンバは、一般に、穿孔ガス供給管を介してガスを導入する前に、10ミクロンBaに排氣されよう。実際的な装置設置は、0.0125ないし0.05W/cm²のIF電力密度の範囲にて、10-1000ミクロンBaの總設置反応圧力に対応する20-1000sec/sの範囲のガス流量に対する設置パラメータを得ることができる。

第7図は、本発明の方柱を実施するためのさらに他の実施例の概略図である。チャンバ21の外壁は、やはり、接地電位に維持されたアルミニウムまたはステンレススチールのような金属から形成され、第3図に例示されるのと同じ寸法より成る。チャンバ内には、好ましくはアルミニウムより構成される单一の平坦な金属電極50が取り付けられており、そしてこの電極はRFスパッタリングを補するため、絶縁性アルミニウム酸化物で被覆し得る。この電極は、一般にNH₃回路のIF電源に接続される。この電極の総面積は、一般に、チャンバの総内部表面積より少なくとも4倍小さい。

この電気的形態は、普通非対称性と称せられ、プロセスチャンバの全容積を満たすをわめて均一なプラズマグローを発生するのに貢献する。これはまた、薄い『ダークスペース』と同様して、電極50の表面に特徴的な加速電位を発生するのに役立つ。正のプラズマは、ここを

この形態の場合、100kHzおよび15.56MHzで動作するRF電源が、種々の可能な組合せで使用できる。单一の要素に印加しながら両周波数を混合することにより興味ある結果が得られる。一般に、1種の周波数は、高い電力割合で、普通は同じ要素に印加される總電力の約90%で供給しなければならない。このような興味のある結果は、いかなる穿孔補助包団体も不存在下に、2種の異なる周波数を混合して電極に供給するときに得られた。周波数を混合するという技術思想は、0.0125-0.025W/cm²の範囲における低電力密度の範囲に立ち、特に電極50が水冷されるときに全温度を比較的低く(50°C以下)に維持するという利点をもたらす。プラズマグローが穿孔補助包団体を通過して延びて電極50と接触することを可能にするため、穿孔補助包団体は高メッシュの透過性を有するのが適当であるということは注目に値する。最適の操作条件は、この穿孔金属包団体が最小の表面積の場合に得られる。

第9図は、周囲空気における大気条件下で本発明の方柱を実施するための好ましい実施例の概略図である。この形態においては、真空の能力は必要とされない。設置されるべき物質は、コンベヤベルト52およびIF駆動電極61間に形成される放電ギャップを横切って反対を通す接地コンベヤベルト62上に置かれる。駆動電極は、多數の針状放電電極65よりなり、この電極で、対向する接地電極62に向かって個々の放電スパークを生

特許平1-502883 (8)

する。電極間のギャップが大きになればなるほど、放電を開始するに必要な電力は大となる。放電は、周囲空気中の酸素の放電に続くオゾンの形成に起因して行なわれる。 $5 - 15\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲の電力密度条件は、珍しくなくはない。放電ギャップに 50-50 % の割合された相対密度を維持すると、放電の開始が容易となり、原子簇離の発生が促進される。後者は、この形態において所望される最終的殺菌剤であるオゾン形成のための先駆物質として作用する。

オゾンの有毒性のため、医療装置殺菌のため空気中においてこのようなコロナ放電を使用することは広く受け入れられていない。それゆえ、代わって、RF駆動電極 61 は、コンベヤベルトとすぐ接触して活性化ガスを分散できるジェット状構造 65 を採り得る。この形態においては、放電が周囲空気中で発生されることには変わりはない。しかし、賛明に選択された供給ガスの計状ショット 65 を介しての分散は、オゾンの濃度に比して活性種 63 の局部的濃度を増大させることになる。このようにして、殺菌は、有害なオゾンガスに起因するのでなく、中空 IF 駆動電極 61 に導入される何らかの活性種に起因する。

分散ジェット 65 は異なる形態を採り得る。例えば、周囲の管を電極ブロック 61 に挿入し得る。しかして、このブロック電極は、異なる材料であっても異なる材料でなくてもよい。これらの管はまた、交換を容易にする

ため電極ブロックにねじ込んでよい。管またはウェット状マトリックスの代表的孔寸法は、 $0.015-0.040" の範囲にある。$

この放電形態の利点は、主としてシステムの簡単化と連続操作の点であり、これと相伴って、放電ギャップ内における加工負荷の滞留時間を容易に変化させることができることである。不利益は、一般に、電極 61 および 62 両方の腐食および劣化を伴うことである。電極 61 は、対酸化性物質（例えば、タングステン、モリブデンまたはその合金）から構成すべきである。コンベヤベルト電極 62 は、電気的穿孔に抗することができ、かつ劣化化、または劣化化／塩素化炭化水素（例えば Dupon 製品）から構成するのが適当である。高融点ポリイミドまたは Kalrez 混合成品は、コンベヤベルト用の代わりの構成材料として役立つ。

第 1 図に例示される装置を採用して有効な殺菌を行なうに追当な操作パラメータの特定の例について、以下に記載する。しかして、この装置において、外部チャンバーは石英ガラスから形成される。これらの結果は、 1 " (20.3cm) 内径 × 6 " (20.3cm) 長のチャンバーで進行される。若干の例においては、無界および無グロー操作で殺菌装置を行なうため、動作は、第 3 および 4 図の実施例において指示されたように金属穿孔円筒が用いられる。他のものにおいては、このような遮蔽内部円筒を用いない形態であった。各実施例に対して、使用される技

術は、殺菌されるべき物質が Tyvek バッグ内に配置され、バッグ自体がチャンバー内のワイヤバスケット内に配置される技術である。殺菌効率の確認に使用される物質は、3M 社から得られる『Attest』バイアルであった。しかし、各バイアルは、単位ストリップ当たり 1×10^6 より小ない *Bacillus Subtilis* var *Niger* の原胞子母集団を有するストリップを含む。ストリップは、透通性のプラスチックバイアル内に包含されており、バイアルのいずれにおいてもそれに収容されている培養用液と接触せしめられなかった。バイアルは、プラズマ殺菌中 Tyvek バッグ内に配置された。各実施例に対して、チャンバーは、まず、物質（Tyvek バッグ）をチャンバーのワイヤバスケット内に入れた後、初低圧レベルに排氣した。チャンバーは、ついで、放電を起こす前に適当なガスを満たし、そして、定常状態殺菌圧力を設定するため、ガスを割離された圧力でチャンバーに流し続けた。放電は、指示されるように RF 電力を供給することにより開始した。放電は割離された期間維持し、そしてその終了時に、チャンバーをまず排氣し、空気を充填し、その後開いてサンプルを取り出した。プロセス中のサンプルの湿度は、 50% 以下維持した。

試験において、孢子ストリップは独立の試験所に提出した。試験所では、100 ミリリットルの無菌脱イオン化水を無菌のホアールバクバッグ内の各ストリップに加え手続を用いて、サンプルストリップについて終

板培養物計数を進行した。バッグは、ついで研究室ブレンダに 10 分間入れた。10 ミリリットルの分量のサンプル、複製の 1 ミリリットルのサンプルおよび 2 つの連続的 10^{-1} 稀釈物を、Tryptic Soy Agar を使用して平板培養した。平板培養物は、ついで 72 時間 $30-35$ °C で培養した。培養後、平板培養物は、洗取り、記録し、結果を Colony Forming Unit (CFU) 基準で計算した。

【実施例 1】

（内部遮蔽円筒なし）

ガス： O_2 (純粋)

流量： $24 \text{ sec}/\text{分}$

圧力： 0.3 トル

電力密度： $0.045\text{W}/\text{cm}^2$

暴露時間： 30 分

結果の微生物計数値： $< 10 \text{ CFU}$ (計数技術の感度限界以下)

殺菌率： 99.9999%

特表平1-502883 (9)

【実施例 2】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： 0₂ (純粋)

流量： 125 sec/分

圧力： 0.8 トル

電力密度： 0.03W/cm²

暴露時間： 30分

結果の微生物計数値： < 10 CFU (計数技術の感度限界
以下)

殺菌率： 99.9999%

【実施例 3】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： 0₂/CF₂ (8%)

流量： 32 sec/ 分

圧力： 0.8 トル

電力密度： 0.027W/cm²

暴露時間： 30分

結果の微生物計数値： < 10 CFU (計数技術の感度限界
以下)

殺菌率： 99.9999%

【実施例 4】

無遮界操作 (遮蔽穿孔円筒を使用)

ガス： 0₂/CF₂ (8%)

流量： 32 sec/ 分

圧力： 0.8 トル

電力密度： 0.027W/cm²

暴露時間： 30分

結果の微生物計数値： < 20 CFU (計数技術の感度限界)

殺菌率： 99.9999%

【実施例 5】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： He (59.85%) - O₂ (39.10%) - CF₂ (0.25%)

流量： 45 sec/ 分

圧力： 0.85 トル

電力密度： 0.030W/cm²

暴露時間： 30分

結果の微生物計数値： < 10 CFU

殺菌率： 99.9999%

【実施例 6】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： He (59.85%) - O₂ (39.90%) - CF₂ (0.25%)

流量： 44 sec/ 分

圧力： 0.85 トル

電力密度： 0.019W/cm²

暴露時間： 60分

結果の微生物計数値： < 10 CFU

殺菌率： 99.9999%

【実施例 6】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： 0₂ (純粋)

流量： 25 sec/ 分

圧力： 0.8 トル

電力密度： 0.015W/cm²

暴露時間： 55分

結果の微生物計数値： < 10 CFU

殺菌率： 99.9999%

【実施例 7】

(内部遮蔽円筒なし)

ガス： O₂ (60%) - He (40%)

流量： (絶) 47 sec/ 分

圧力： 0.85 トル

電力密度： 0.030W/cm²

暴露時間： 30分

結果の微生物計数値： < 10 CFU

殺菌率： 99.9999%

【実施例 8】

無遮界操作 (遮蔽穿孔円筒を使用)

ガス： 0₂ (純粋)

流量： 49 sec/ 分

圧力： 0.45 トル

電力密度： 0.030W/cm²

暴露時間： 60分

結果の微生物計数値： < 10 CFU

殺菌率： 99.9999%

後続の実施例に対して、初胎子母集団は、 2.2×10^6 胚子／ストリップであった。

特表平1-502883(10)

【実施例 1 0】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

ガス：ヘリウム（純粋）

流量： 75 sec/ 分

圧力： 0.35トル

電力密度： 0.015W/cm²

曝露時間 (分)	結果の微生物計数値 (CFU)	殺菌率 (%)
15	1×10^4	64.5450
30	2×10^3	90.9100
60	2.7×10^4	98.7700
60★	4.1×10^4	99.8150

☆複数枚、二重、American Textiles Inc 製に納めたサンプル。

【実施例 1 1】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

ガス：アルゴン（純粋）

電力密度： 0.015W/cm²

流量 (sec/ 分)	圧力 (トル)	曝露時間 (分)	結果の微生物 計数値(CFU)	殺菌率 (%)
50	0.33	15	2.3×10^4	4.5450
100	0.42	30	2.3×10^4	89.5460
60	0.34	60	2.7×10^4	99.8750

【実施例 1 2】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

ガス： ヘリウム／アルゴン (50% / 50%, v/v)

流量： (総) 75 sec/ 分

圧力： 0.30トル

電力密度： 0.015W/cm²

曝露時間： 60分

結果の微生物計数値： 43.3×10^4 CFU

殺菌率： 99.9800%

【実施例 1 3】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

ガス： 水素（純粋）

電力密度： 0.015W/cm²

流量 (sec/ 分)	圧力 (トル)	曝露時間 (分)	結果の微生物 計数値(CFU)	殺菌率 (%)
28	0.10	15	7.7×10^4	65.0000
26★	0.28	30	<10	99.9999

☆複数枚、二重、American Textiles Inc 製に納めたサンプル。

【実施例 1 6】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

ガス： 研究室空気 (22°C, RH: 62%)

流量： 42 sec/ 分

圧力： 0.40トル

電力密度： 0.015W/cm²

曝露時間： 30分

結果の微生物計数値： 70 CFU

殺菌率： 99.9970%

【実施例 1 4】

無電界操作（穿孔金属透析を使用）

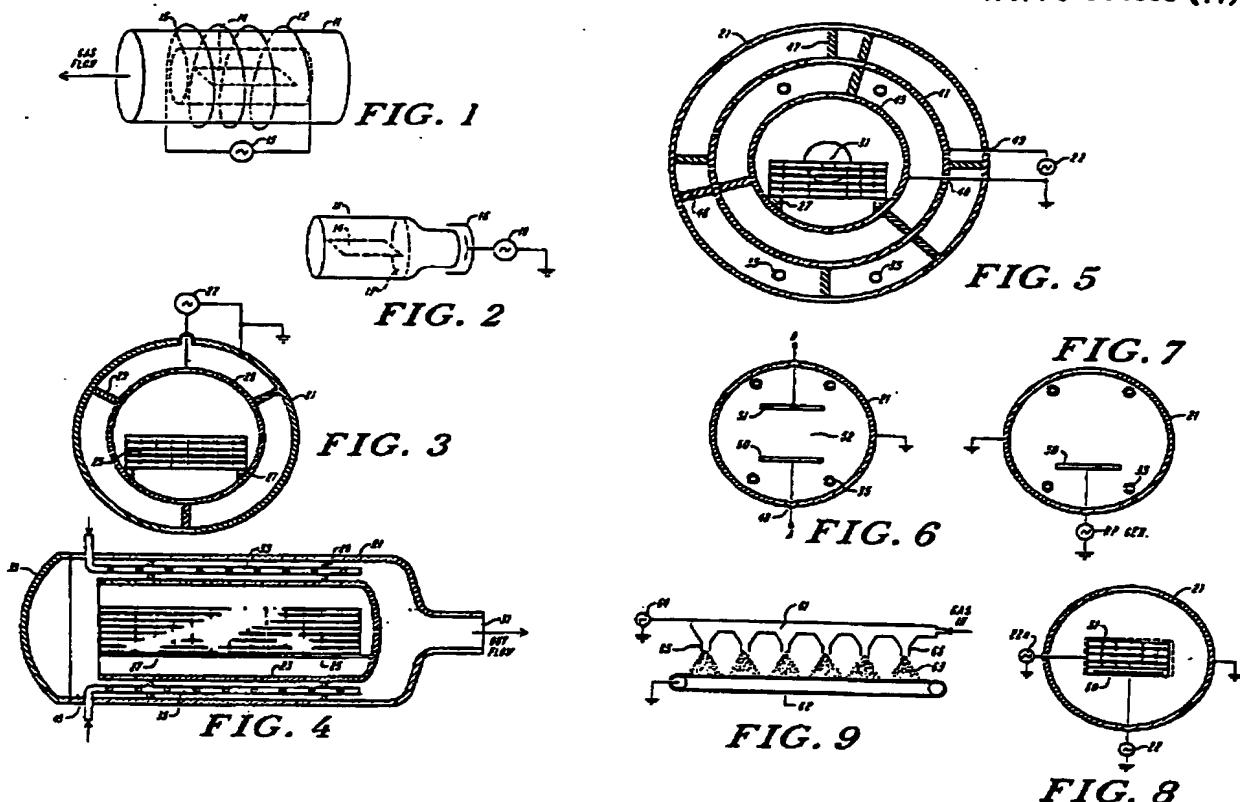
ガス： 水素（純粋）

流量： 38 sec/ 分

圧力： 0.36トル

電力密度： 0.015W/cm²

曝露時間 (分)	結果の微生物計数値 (CFU)	殺菌率 (%)
15	2.7×10^4	87.7275
30	2.5×10^4	98.8640
60	1.0×10^4	99.9955



国際特許報告

International Application No. PCT/US88/00585			
A. CLASSIFICATION OF THE SUBJECT MATTER IN SEVEN COORDINATE SYSTEMS, INVENTION AND FIELD OF INVENTION			
IPC(4) A61L 3/14 US. CL. 423/21,23			
B. FIELD SEARCHING			
Searcher's Name: Searcher's Address: Correspondent Address			
Classification Groups:			
US 423/21,23,23			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
List of References, if any otherwise, where publication of the relevant documents is to be found			
In the following table, the first column contains the reference number, the second column contains the title of the document, the third column contains the date of publication, and the fourth column contains the name of the inventor or assignee.			
X	US, A, 3,383,163 (INOUYE) 24 January 1964 See the entire document.	1-3	
X	US, A, 3,948,401 (FRAMER et al) 25 June 1976. See column 1, line 50 and column 3 lines 4-11.	1-3,5-7 4	
Y	US,A, 4,368,237 (MICHIELLI) 12 September 1980 See the entire document.	7-11	
D. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
List of References, if any otherwise, where publication of the relevant documents is to be found			
<ul style="list-style-type: none"> -1- Document concerning the development of a detector utilizing the surface state of the ion track. In that document, the surface state of the ion track is used to detect the presence of a particle. -2- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -3- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -4- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -5- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -6- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -7- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -8- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -9- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -10- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. -11- Document concerning the detection of the presence of a particle by detecting the surface state of the ion track. 			
E. CERTIFICATE			
Date of the filing of the International Application:		Date of filing of the National阶段 Application:	
10 MAY 1988		09 JUN 1988	
International Examiner's Name:		Examiner of National Stage:	
ISA/US		LYLE ALEXANDER (Signature)	